

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-141466

(P2000-141466A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
B 2 9 C 51/10		B 2 9 C 51/10	4 F 2 0 8
C 0 8 L 27/06		C 0 8 L 27/06	4 J 0 0 2
// C 0 8 F 8/30		C 0 8 F 8/30	4 J 1 0 0
B 2 9 K 27:06			
B 2 9 L 31:00			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-321755

(22) 出願日 平成10年11月12日 (1998.11.12)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 森 勝朗

三重県四日市市別名3-10-4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱成形体及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 柔軟で、触感、意匠性に優れ、べたつきが少なく汚れにくい熱成形体を提供する。

【解決手段】 塩化ビニル系重合体-ポリウレタン複合体よりなる熱成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】塩化ビニル系重合体-ポリウレタン複合体からなることを特徴とする熱成形体。

【請求項2】塩化ビニル系重合体-ポリウレタン複合体が、予め塩化ビニル系重合体に可塑剤を含浸して混合物を得た後、該混合物、ポリマーポリオール、イソシアネート基3個以上を有するイソシアネート化合物及びウレタン化反応触媒を剪断力下、加熱溶融混合することにより得られる塩化ビニル系重合体-ポリウレタン複合体であることを特徴とする請求項1に記載の熱成形体。

【請求項3】塩化ビニル系重合体-ポリウレタン複合体を真空成形法に供することによりなることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の熱成形体。

【請求項4】請求項1〜3に記載の熱成形体よりなることを特徴とする保護カバー。

【請求項5】請求項1〜3に記載の熱成形体よりなることを特徴とする化粧面。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟で伸縮性に優れ、かつべたつきの少ない塩化ビニル系重合体-ポリウレタン複合体（以下、PVC-PU複合体という。）よりなる柔軟で、触感、意匠性に優れ、汚れ難い熱成形体及びその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、熱成形体は表面保護層として様々な用途に用いられてきた。そして、その材料としては、硬度の低い柔軟なゴム、軟質塩化ビニル系樹脂、熱可塑性エラストマー等が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記のような材料を原材料として得られた熱成形体を表面保護層として用いた場合、ベタつく、べたつきに起因して汚れが付着し易い、手触りが悪い等の問題があった。

【0004】そこで、本発明の目的は、これら従来の熱成形体における欠点を解決した柔軟で、触感、意匠性に優れ、汚れ難いPVC-PU複合体からなる熱成形体及びその用途の提供を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上述のような現状に鑑み鋭意検討した結果、特定の材料よりなる熱成形体が柔軟で、触感、意匠性に優れ、汚れ難いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、PVC-PU複合体からなることを特徴とする熱成形体及びその用途に関するものである。

【0007】以下、本発明に関して詳細に説明する。

【0008】本発明でいう熱成形体とは、PVC-PU複合体を熱成形法に供することにより得られる成形体である。ここで、熱成形法とは、熱可塑性樹脂、熱可塑性

エラストマー等のシート又はフィルムを加熱して軟化させ、真空、圧空又は機械的に成形する工法であり、例えばフリードローイング、リッジフォーミング、プラグアンドリング成形、スリップ成形、真空成形、圧空成形、マッチドモールド成形等の成形法が挙げられ、その中でも特に意匠性に優れた成形体となることから真空成形法が好ましく、真空成形法としては直接法、ドレイプ成形法、エア・スリップ法、スナップバック法、プラグ・アシスト法、エア・クッション法等が挙げられる。また、本発明の熱成形体を成形する際のヒーター温度としては、200〜700℃が好ましく、加熱時間としては10秒以上10分以下が好ましい。

【0009】本発明の熱成形体は、その原材料としてPVC-PU複合体を用いることにより、柔軟で、触感、意匠性に優れ、汚れ難いものとなる。そして、特に柔軟で汚れ難い熱成形体得られることから、PVC-PU複合体としては、予め塩化ビニル系重合体に可塑剤を含浸して混合物を得た後、該混合物、ポリマーポリオール、イソシアネート基3個以上を有するイソシアネート化合物及びウレタン化反応触媒を剪断力下、加熱溶融混合することにより得られるPVC-PU複合体を用いることが好ましい。

【0010】以下に、本発明に好ましい態様として用いられるPVC-PU複合体の製造例の一例を示す。

【0011】ここでいう塩化ビニル系重合体とは、塩化ビニル単独重合体、塩素化塩化ビニル重合体、塩化ビニル単量体と共重合し得る単量体の1種以上とのランダム共重合、グラフト共重合もしくはブロック共重合して得られる塩化ビニル共重合体またはこれら重合体の2種以上の混合物を挙げることができる。

【0012】塩化ビニル単量体と共重合可能な単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン-1、ブタジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、シアン化ビニリデン：メチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類：酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類：メトキシスチレン等のアリールエーテル類：ジメチルマレイン酸等のジアルキルマレイン酸類：フマル酸ジメチルエステル等のフマル酸エステル類：N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルシラン類：アクリル酸ブチルエステル等のアクリル酸アルキルエステル類：メタクリル酸メチルエステル等のメタクリル酸アルキルエステル類等を挙げることができる。

【0013】塩化ビニル系重合体の重合度としては、特に制限は無くいかなるものでもよく、特に熱成形体の成形時の加工性に優れることから1000以上4000以下のものが好適に使用される。また、可塑剤を含浸させる際の可塑剤吸収性に優れることから、塩化ビニル系重合体は懸濁重合により得られたものであることが好ましい。

【0014】また、ポリマーポリオールとは、水酸基2個以上を有するものであり、例えばポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ビニル系ポリオール、ジエン系ポリオール、ひまし油系ポリオール、シリコン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオールまたはこれらの共重合体等が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用される。

【0015】ポリマーポリオールの分子量は特に制限はないかなるものも使用できるが、ポリマーポリオールの取り扱い易さ、柔軟性に優れる熱成形体が得られることから数平均分子量が500以上8000以下であることが好ましい。

【0016】イソシアネート基3個以上を有するイソシアネート化合物とは、例えばジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、4-イソシアネートメチル-1, 8-オクタメチルジイソシアネート等のトリイソシアネート類またはジイソシアネートのビュレット変性体、アロファネート変性体、アダクト体、ポリフェニルメタンポリイソシアネート等の多官能イソシアネート類が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用される。ジイソシアネートとしては2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、m-またはp-フェニレンジイソシアネート、1-クロロフェニレン-2, 4-ジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、メチレンビスフェニレン-4, 4'-ジイソシアネート、m-またはp-キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0017】さらに、上記のジイソシアネート類を併用することも可能である。ただし、この場合全イソシアネート化合物のイソシアネート基モル数に対するトリイソシアネート化合物のイソシアネート基モル数は0.25以上とすることが柔軟性に優れる熱成形体となることから好ましい。

【0018】また、イソシアネート化合物におけるイソシアネート基と上記ポリマーポリオールの水酸基のモル比(NCO/OHモル比)は、柔軟な熱成形体が得られ、熱成形体の製造時に良好な成形加工性を発現することからポリマーポリオールとしてジオールを用いた場合、0.3以上1.3以下であり、好ましくは0.5以上1.1以下である。

【0019】ウレタン化反応触媒は特に制限はなく公知のものを用いることができる。例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン等のアミン系触媒；テトラメチル錫、テトラオクチル錫、ジ

メチルジオクチル錫、トリエチル錫塩化物、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート等の錫系触媒等が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用できる。

【0020】PVC-PU複合体におけるポリウレタン量、即ちポリマーポリオールとイソシアネート化合物の合計配合量は柔軟な熱成形体が得られ、熱成形体の製造時良好な成形加工性を発現させることから、塩化ビニル系重合体100重量部に対して30重量部以上600重量部以下が好ましい。

【0021】可塑剤としては、例えばフタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(以下、DOPという)、フタル酸ジ-n-オクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸オクチルデシル、フタル酸ブチルベンジル、イソフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等のフタル酸系可塑剤；アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-n-デシル、アジピン酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシルなどの脂肪族エステル系可塑剤；トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリデシル等のトリメリット酸系可塑剤；リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸2-エチルヘキシルジフェニル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ系大豆油などのエポキシ系可塑剤；ポリエステル系高分子可塑剤等が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用できる。

【0022】可塑剤の配合量は、得られる熱成形体が柔軟となり、可塑剤のブリードアウトがないことから塩化ビニル系重合体100重量部に対して10重量部以上300重量部以下が好適に使用される。

【0023】PVC-PU複合体には、その性能を極端に低下させない程度に塩化ビニル系重合体に通常添加される安定剤(例えば、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸、ラウリン酸錫等の有機錫系安定剤、テトラフェニルポリプロピレングリコールジフォスファイト等のフォスファイト系安定剤、過塩素酸処理ハイドロタルサイト等のハイドロタルサイト系安定剤が挙げられる)、滑剤(例えば、n-ブチルステアレート等の脂肪酸エステル系ワックス、炭化水素系ワックス、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛等の金属石鹸等が挙げられる)、アクリル系加工助剤(例えば、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体等のメチルメタクリレート-アルキルアクリレート共重合体)、着色剤、炭酸カルシウム、タルク等に代表される無機充填材、三酸化アンチモンやホウ酸亜鉛に代表される難燃剤などを必要に応じて添加していてもよい。

【0024】本発明によるPVC-PU複合体からなる熱成形体は、例えば自動車用、鉄道用、産業機械用、建築土木用等の防振ゴム、防眩材、金属をはじめとする各

種素材のライニング、化粧板、インナボックス、靴、看板、静電防止シート、ルーフィング用シート等のシート、携帯電話、電化製品、リモコン等のパッキン、シーリング材、防水材、オイルシール、メカニカルシール、成形パッキン、グランドパッキン等の運動用シール、Oリング、ガスケット等の固定用シール、コンデンサ用封口、スポンジ製品、シリンジ用ガスケット、マスク、サック、手袋、コンドーム、水枕、哺乳器用乳首、キャップ、トレイ、カップ、パック、容器、ダイヤフラム、ラバーダム、ガスのう膜、オイルフェンス、フレキシブルコンテナ、スポーツ床、フェンス用緩衝ゴム、舗装用ブロック、建築用ガスケット、免震ゴム、手すり、滑り止め、エアータイト、スペーサー、合わせガラス、止水板、伸縮可とう継ぎ手、ハンドレール、プラ磁石、ゴム磁石、電線、コード、キャスター、ベアリング、カップリング、クッション、ブッシュ、ブーツ類、グロメット、インシュレーター、ストッパー、ジョイント、制振ゴム、ゴムスイッチ、ソケット、玩具、面、マスク、靴、足ゴム、チューブ、ゴルフクラブ、テニスラケット、スキーボール等のグリップ部分、シーラント、シート、キーボード等の保護カバー、電気部品、電子部品、半導電フィルム、帯電防止フィルム、医薬フィルム等のフィルム、精密機器、精密加工機類の振動吸収材、スポーツ用品、日用雑貨、座席シート等に使用でき、特に柔軟で、触感に優れ、汚れ難いことからゴルフクラブ、テニスラケット、スキーボール等のグリップ部分、電気部品、電子部品、キーボード等の保護カバーに、又、柔軟で、触感、意匠性に優れていることから各種の化粧板、化粧面に適している。

【0025】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0026】合成例1

内容積20リットルのヘンシェルミキサーに懸濁重合法により得られたエチレン-塩化ビニル共重合体（大洋塩ビ（株）製、商品名TE-2800）100重量部、メチルメタクリレート-アルキルアクリレート共重合体（三菱レーヨン（株）製、商品名メタブレンP531）3重量部、安定剤としてステアリン酸バリウム2重量部、過塩素酸処理ハイドロタルサイト（日産フェロ有機化学（株）製、商品名BP-331）1.5重量部を仕込み950rpmの回転速度で1分間攪拌した。また、これとは別に高分子量エステル可塑剤（旭電化工業（株）、商品名PN-350）100重量部、ジブチル錫ジラウレート（ウレタン化反応触媒）0.01467重量部を混合したものを準備し、これを上記ヘンシェルミキサーに加え、混合物（全量で4kg）の温度が120℃になるまで攪拌混合を行った。得られた混合物は容易に流動し得る粉体状混合物となった。

【0027】得られた粉体状混合物226.51467

重量部を内容積1.7リットル、設定温度110℃のバンバリー型ミキサー（（株）南千住製作所製）に仕込み100rpmで攪拌した。投入時の粉体状混合物の温度は110℃であった。また、これとは別に、加熱したDOP（フタル酸ジ-2-エチルヘキシル）50重量部とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体（日本ポリウレタン（株）製、商品名コロネートHX）24.2重量部を1分間混合した後、更にこれに加熱した1,4-ブタンジオールとアジピン酸を縮合重合して得られたポリマーポリオール（日本ポリウレタン（株）製、商品名ニッポラン4009、数平均分子量1000）55.8重量部（NCO/OHモル比=1.1）を入れ1分間混合したものを準備した。続いてこの混合液をバンバリー型ミキサー投入口より流し入れ、100rpmで剪断力下加熱溶融混合を行い、溶融混合物の温度が175℃に到達したところで排出し、PVC-PU複合体（a）を得た。

【0028】合成例2

内容積20リットルのヘンシェルミキサーに懸濁重合法により得られたエチレン-塩化ビニル共重合体（大洋塩ビ（株）製、商品名TE-2800）100重量部、ステアリン酸マグネシウム1重量部、マイクロワックス（日本精蠟（株）製、商品名LUVAX2191）5重量部、安定剤としてステアリン酸バリウム2重量部、過塩素酸処理ハイドロタルサイト（日産フェロ有機化学（株）製、商品名BP-331）1.5重量部を仕込み950rpmの回転速度で1分間攪拌した。また、これとは別にポリマーポリオール（日本ポリウレタン（株）製、商品名ニッポラン4067、数平均分子量2000）50重量部、DOP100重量部とジブチル錫ジラウレート（ウレタン化反応触媒）0.15重量部を1分間混合したものを準備した。これを上記ヘンシェルミキサーに加え混合物の温度が110℃になるまで攪拌混合を行った。内容物は全量で4000gであった。混合物は容易に流動し得る粉体状混合物となった。

【0029】得られた粉体状混合物257.65重量部を内容積1.7リットル、設定温度110℃のバンバリー型ミキサーに仕込み一定回転速度で攪拌した。また、これとは別に、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体（日本ポリウレタン（株）製、商品名コロネートHX）34重量部、80℃に加熱したポリマーポリオール（日本ポリウレタン（株）製、商品名ニッポラン4067、数平均分子量2000）216重量部（NCO/OHモル比=0.65）を入れ1分間混合したものを準備しバンバリー型ミキサー投入口より流し入れた。内容物は全量で1540gであった。剪断力下、加熱溶融混合を行い、溶融混合物の温度が175℃に到達したところで排出し、PVC-PU複合体（b）を得た。

【0030】実施例1

合成例1で得られたPVC-PU複合体(a)を表面温度150℃に設定した8インチテストロールにて厚さ300μmのフィルムに成形した。

【0031】得られたフィルムを間口85mm×155mm、絞り深さ35mmの直方体状容器の金型を設置した圧空真空成形機(浅野研究所製)を用いて、直方体状容器に真空成形を行った。その際の成形条件はヒーター温度350℃、加熱時間30秒であった。

【0032】得られた直方体状容器は柔軟で、伸縮性に優れ、べたつきの少なく汚れにくいものであった。

【0033】実施例2

合成例2で得られたPVC-PU複合体(b)を表面温度160℃に設定した8インチテストロールにて厚さ1mmのシートに成形した。

【0034】得られたシートを人の顔型の金型を設置した圧空真空成形機(浅野研究所製)を用いて、顔型の化粧面に真空成形を行った。その際の成形条件はヒーター温度350℃、加熱時間150秒であった。

【0035】得られた化粧面は柔軟で、触感、意匠性に

優れたものであった。

【0036】実施例3

合成例1で得られたPVC-PU複合体(a)を表面温度150℃に設定した8インチテストロールにて厚さ300μmのフィルムに成形した。

【0037】得られたフィルムをパーソナルコンピュータのキーボード状の金型を設置した圧空真空成形機(浅野研究所製)を用いて、パーソナルコンピュータのキーボード保護カバーに真空成形した。その際の成形条件はヒーター温度350℃、加熱時間30秒であった。

【0038】得られたキーボード保護カバーは柔軟で、触感、伸縮性に優れ、べたつきが少なく汚れにくいものであった。

【0039】

【発明の効果】本発明の熱成形体は、柔軟で、触感、意匠性に優れ、べたつきが少なく、それ故汚れの付着が少ないものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F208 AA15 AA31 AB07 LH02 LH06

MA01 MB01 MC01 MG11

4J002 BD02W CD163 CF003 CK02X

EH096 EH146 EW046 FD023

FD026

4J100 AA02Q AA03Q AA04Q AA07Q

AB02Q AB03Q AB07Q AC03P

AC04Q AE03Q AG04Q AL03Q

AL34Q AM02Q AP16Q AQ08Q

AQ12Q AS02Q BA05Q BA72Q

CA01 CA04 CA31 GC01 GC02

HA17 HC10 HC51 HE41 JA01

JA28 JA43 JA57 JA67